

546, 133

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/074535 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C23C 4/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2004/000221**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Februar 2004 (09.02.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
103 06 919.4 19. Februar 2003 (19.02.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **DAIMLERCHRYSLER AG** [DE/DE]; Epplestrasse  
225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRAU, Stefan**  
[DE/DE]; Erhard-Grötzinger-Strasse 38, 89134 Blaustein  
(DE). **SCHEYDECKER, Michael** [DE/DE]; Meisenweg  
1, 89278 Nersingen (DE). **WEISSKOPF, Karl** [DE/DE];  
Anemonenweg 4, 73635 Rudersberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): **AE, AG, AL,**

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF INTERMETALLIC PHASES AND CERAMICS AND PRODUCTION  
METHOD FOR SAID MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF AUS INTERMETALLISCHEN PHASEN UND KERAMIK UND HERSTEL-  
LUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a composite material or composite material layer consisting of intermetallic phases and  
ceramics, which were formed at least partially by a high-temperature reaction between the metallic and ceramic components of at  
least one composite wire during deposition by means of an arc-wire spraying process. The invention also relates to an arc-wire  
spraying process using at least one composite wire consisting of metallic and ceramic components, which are suitable for inter-  
reaction to form intermetallic phases and new ceramics.

(57) Zusammenfassung: Verbundwerkstoff oder Verbundwerkstoffschicht aus intermetallischen Phasen und Keramik, die zumin-  
dest teilweise durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen den metallischen und keramischen Komponenten von mindestens ei-  
nem Compositendraht während der Abscheidung mittels eines Lichtbogendraht-Spritzverfahrens gebildet wurden und Lichtbogen-  
draht-Spritzverfahren mit mindestens einem Compositendraht aus metallischen und keramischen Komponenten, die zur chemischen  
Reaktion miteinander unter Bildung von intermetallischen Phasen und neuen Keramiken geeignet sind.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/074535 A2

Verbundwerkstoff aus intermetallischen Phasen und Keramik und  
Herstellungsverfahren

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus intermetallischen Phasen und Keramik, insbesondere in der Form einer Beschichtung auf metallischen Substraten, sowie ein Lichtbogendrahtspritzverfahren zur Herstellung des Verbundwerkstoffes, bei dem die abzuscheidenden intermetallischen Phasen und die Keramik während des Abscheideprozesses aus den Komponenten der zugeführten Drähte durch chemische Reaktion neu gebildet werden. Die Erfindung betrifft des weiteren durch den Verbundwerkstoff gebildete Verschleißschutzschichten, tribologische Schichten und Panzerungsmaterial.

Bei der Herstellung von Werkstoff-Schichten zeichnet sich das Lichtbogendrahtspritzen unter den thermischen Spritzverfahren durch eine einfache Prozessführung und hohe Abtragsraten aus. Die Beschichtung von endkonturnahen Bauteilen aus kostengünstigen Werkstoffen mittels Lichtbogen-Drahtspritzens (LDS) erfüllt vielfach bereits die Anforderungen zur Herstellung von Serienbauteilen und findet deshalb verbreitet Einsatz in Serienanwendung. Die Herstellung von dünnen metallischen Schichten gehört hierbei zum Stand der Technik. Pro Spritz-Übergang (Beschichtungszyklus) werden Schichtdicken von ca. 0,05 bis 0,3 mm erreicht. Höhere Schichtdicken müssen durch Mehrfachbeschichtung, d. h. mehrere Beschichtungszyklen eingestellt werden. Das LDS ist ein typisches Verfahren zur Herstellung von dünnen Schichten.

Höhere Schichtdicken, bzw. die Möglichkeit der Herstellung ganzer Bauteile können durch Sprühkompaktieren mittels thermischem Spritzen erreicht werden. Hierbei werden die Werkstoffe als Pulver oder Draht in einer Flamme oder einem Lichtbogen verdüst und zu Halbzeugen verarbeitet.

Nachteile der LDS-Spritzschichten und des Sprühkompaktierens zur Herstellung von Schichten und Halbzeugen sind bisher die ungenügende Haftung der Schichten auf dem Grundwerkstoff (Substrat), die hohe Sprödigkeit, die hohe Porosität und die Inhomogenität der Schichten. Insbesondere ist die Neigung zur Rissbildung bei dickeren Schichten, d. h. über ca. 1 mm Dicke, sehr störend.

Das Grundprinzip des LDS schränkt zur Zeit die Werkstoffauswahl der zu bildenden Schichten stark ein, denn die Draht-Werkstoffe müssen elektrisch leitfähig, sowie unter Prozessbedingungen schmelzbar sein. Daher werden überwiegend nur metallische Werkstoffe eingesetzt, bzw. metallische Schichten erzeugt. Keramische Hochtemperaturwerkstoffe sind durch dieses Verfahren kaum zugänglich.

Zu den besonders geeigneten Werkstoffen gehören Verbundwerkstoffe aus Metall/Keramik, intermetallics/Keramik (intermetallische Phasen/Keramik) oder intermetallics/Metall.

Aus dem Patent DE 198 41 618 C2 ist ein LDS-Verfahren zur Herstellung von tribologischen Beschichtungen für Synchronringe aus einem Metall/Keramik-Verbundwerkstoff bekannt. Die verschleißbeständige Schicht enthält typischerweise 40 Gew%  $\text{TiO}_2$  und die Metalle Sn, Zn, Cu und/oder Al. Die Porosität liegt ca. 20%. Die Abscheidung dieser Verbundschicht erfolgt bevorzugt über das Verspritzen eines Fülldrahtes aus einer metallischen Hülle aus Cu und /oder Al und einer Füllung aus  $\text{TiO}_2$ , sowie den Metallen Sn, Zn, Cu und/oder Al. Der  $\text{TiO}_2$ -Keramikgehalt von Fülldraht und abgeschiedener Schicht bleibt im wesentlichen unverändert.

Die für Verschleißschutzschichten, Halbzeuge für Reibsysteme oder Schutzpanzerungen für ballistische Einwirkungen erforderliche hohe Härte bei gleichzeitig hoher Bruchzähigkeit (Duktilität) wird durch diesen Verbundwerkstoff noch nicht zufriedenstellend erreicht. Ebenso liegt die Porosität zu hoch.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein temperaturstabiles und verschleißbeständiges Bauteil, oder eine entsprechende Werkstoffschicht aus einem Verbundwerkstoff bereitzustellen, das hohe Härte bei gleichzeitig hoher Bruchzähigkeit aufweist, sowie ein kostengünstiges und schnelles Verfahren zu dessen Herstellung oder Abscheidung.

Die Aufgabe wird durch Bereitstellung eines Verbundwerkstoffes aus intermetallischen Phasen und Keramikphasen gelöst, dessen Komponenten zumindest zum Teil durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen einem Metall oder der Hauptkomponente einer Metalllegierung und Keramikpartikeln während seines Aufbaus mittels LDS neu gebildet werden, sowie durch ein LDS-Verfahren bei dem mindestens ein Compositendraht aus Metall oder Metallegierung und Keramikpartikeln in der Weise verwendet wird, dass durch Hochtemperaturreaktion zwischen Metall oder Metallegierung und Keramikpartikeln während der Abscheidung Spritzpartikel mit neuen intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen gebildet werden.

Der erfindungsgemäße LDS-Prozess beinhaltet somit eine Reaktion, insbesondere eine Hochtemperaturreaktion, zwischen den einzelnen Komponenten des mindestens einen zugeführten Compositendrahtes, so dass in der abgeschiedenen Schicht neugebildete Werkstoffe vorliegen. Die neugebildeten Werkstoffe beinhalten intermetallische Phasen und Keramiken. Die Komponenten können dabei neben dem mindestens einen Compositendraht auch durch weitere Compositendrähte, oder auch

durch einen oder mehrere Massivdrähte, das heißt rein metallische Drähte zugeführt werden.

Das Reaktionsschema der Hauptreaktion während des LDS-Prozesses zwischen den Metallen oder Metallegierungen und den Keramikpartikeln lässt sich wie folgt verallgemeinern:



M: Metall (gegebenenfalls als Legierungsbestandteil)

M': Metall

X: Nichtmetall

M'\_a X\_b und M\_e X\_f: Keramik

M\_c M'\_d: intermetallische Phase (intermetallic)

Ein konkretes Reaktionsbeispiel stellt die Umsetzung zwischen metallischem Aluminium und Titanoxid dar.



Durch den erfindungsgemäßen LDS-Prozess werden für den Verbundwerkstoff Materialkombinationen in einer Qualität zugänglich, die auf andere Weise nicht erhältlich wären. Dies gilt insbesondere für hochschmelzende intermetallics und Keramiken, sowie in besonderem Maße für nicht unzersetzt schmelzbare Verbindungen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff liegt durch das Herstellungsverfahren bedingt zunächst als Werkstoffschicht vor. Da das Material aber quasi unbegrenzt in nahezu gleich bleibender Qualität abgeschieden werden kann, ist die Schichtdicke im Prinzip nicht begrenzt. Somit kann die Schichtdicke wesentlich über der Dicke des Substrates liegen. Die so genannte Schicht kann daher auch als eigenständiger Werkstoff bzw. als eigenständiges Bauteil betrachtet werden. Gegebenenfalls kann das Substrat auch ganz entfernt werden, um die abgeschiedene Schicht als separates Bauteil zu erhalten.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff enthält als im LDS-Verfahren neugebildete intermetallischen Phasen (intermetallics) Verbindungen aus mindestens zwei Elementen der Gruppe Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Si oder B.

Aus systematischen Gründen werden auch die entsprechenden binären oder multinären Silizide und Boride bei den intermetallischen Phasen aufgeführt, denn nach dem erfindungsgemäßen Reaktionsschema bei dem LDS-Prozess sind auch Silizide und Boride aus den metallischen und keramischen Komponenten des Spritzdrahtes erhältlich. Auch aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften stehen diese Verbindungen den intermetallics näher als den typischen Keramiken.

Bevorzugt umfasst der Verbundwerkstoff eine oder mehrere der intermetallischen Phasen Titanaluminid, Titansilizid, Nickelaluminid, NiTi-Intermetallics, Molybdänsilizid, und/oder Titanborid. Die angegebenen Materialbezeichnungen umfassen dabei alle in den entsprechenden Materialsystemen auftretenden intermetallischen Phasen. Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen einzeln oder in Kombination: TiAl, TiAl<sub>3</sub>, NiAl, NiTi, NiTi<sub>2</sub>, NiTi<sub>3</sub>, Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, TiSi, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, MoSi, V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiB, TiB<sub>2</sub>.

Der Anteil der intermetallics im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff liegt oberhalb 20 Vol%. Bevorzugt liegt der Gehalt an intermetallics aber im Bereich von 30 bis 80 Vol%.

Bei den im Verbundwerkstoff auftretenden intermetallics muss es sich nicht ausschließlich um die im LDS-Verfahren neugebildeten intermetallics handeln. Das LDS-Verfahren ist ebenso geeignet, intermetallics die bereits in dem Spritzdraht vorliegen mitabzuscheiden. Der Anteil der neugebildeten intermetallics überwiegt erfindungsgemäß jedoch deren Anteil bei weitem. Mindestens 70 Vol% der im

Verbundwerkstoff enthaltenen intermetallics sind dabei neugebildet.

Des weiteren enthält der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff als im LDS-Verfahren neugebildete keramische Phasen Oxide, Nitride, Carbide, Silizide und/oder Boride aus mindestens einem der Elemente der Gruppe Al, Ni, Fe, Ti, Co, Mo, oder W. Bevorzugt enthält der Verbundwerkstoff mindestens eine neugebildete keramische Phase aus Ti-, oder Al-Oxid, oder-Nitrid, insbesondere aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN,  $\text{TiO}_2$ , oder TiN.

Unter den neugebildeten keramischen Phasen sind auch diejenigen zu verstehen, welche gegebenenfalls durch eine Umsetzung zwischen Metall oder Metallegierung mit dem Trärgas oder einer Reaktivkomponente des Trärgases während des LDS-Verfahrens gebildet werden. Hierzu zählen insbesondere die Oxide oder Nitride, welche durch Umsetzung des Metalls, oder der Metallegierung mit Sauerstoff oder Stickstoff im Trärgas gebildet werden. Das durch die, dem erfindungsgemäßen LDS-Verfahren zueigene Hochtemperaturreaktion hervorgerufene typische Gefüge und typischen Werkstoffeigenschaften werden auch durch die direkte Reaktion zwischen Metall (bzw. Metallegierung) und Sauerstoff oder Stickstoff erreicht, da es sich auch bei diesen Umsetzungen um Hochtemperaturreaktionen handelt.

Der Anteil der Keramik, beziehungsweise Keramikpartikel im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff liegt unterhalb 80 Vol%. Bevorzugt liegt deren Gehalt im Bereich von 20 bis 70 Vol%. Der Keramikanteil setzt sich dabei aus der neugebildeten Keramik, sowie gegebenenfalls Resten an nicht umgesetzten Keramikpartikeln des Compositendrahtes zusammen. Erfindungsgemäß liegt der Anteil an neugebildeter Keramik oberhalb 70 Vol% des Gesamtkeramikgehaltes.

In einer bevorzugten Ausführung ist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff im wesentlichen aus Al beinhaltenden intermetallischen Phasen und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beinhaltenden

Keramikphasen aufgebaut, die durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen Al, als Metall oder Metalllegierung und einem oxidischen Keramikpulver erzeugt wurden.

Besonders bevorzugt wird die intermetallische Phase dabei aus TiAl und/oder Ti<sub>3</sub>Al und die keramische Phase aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebildet.

Bevorzugt wird die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Werkstoffes so gewählt, dass er nur einen geringen Gehalt an niedrigschmelzenden Phasen, insbesondere Metallen oder Legierungen aufweist. Dies ist naturgemäß durch einen hohen Umsatz der eingesetzten Metalle oder Metalllegierungen mit den eingesetzten Keramikpartikeln zu erreichen. Der im abgeschiedenen Werkstoff maximal zulässige Gehalt an Metall richtet sich nach dem späteren Verwendungszweck, liegt aber üblicherweise unterhalb ca. 10 Vol%. Für Verschleißschuttschichten oder Triboschichten werden Metallgehalte unterhalb 5 Vol% bevorzugt.

Im Gegensatz zu den üblichen thermischen Spritzverfahren sind durch das erfindungsgemäße Verfahren auch intermetallic/Keramik-Verbundwerkstoffe mit Metallgehalten unterhalb 2 Vol% erhältlich.

Bevorzugt weisen die Verbundwerkstoffe eine vergleichsweise hohen Dichte, beziehungsweise geringe Porosität auf. Für die Verwendung als Verschleißschuttschicht, Triboschicht oder Schutzpanzerung liegt die geschlossene Porosität bevorzugt unterhalb 5 Vol%.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sind mindestens 50 Gew% intermetallische Phasen aus Titanaluminiden und mindestens 20 Gew% keramische Phasen aus Aluminiumoxid gebildet. Der Gehalt an metallischem Aluminium (hierunter ist insbesondere nicht das im intermetallic gebundene Al zu verstehen) liegt



dabei unterhalb 2 Gew% und die geschlossene Porosität beträgt dabei maximal 5 Vol%.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Schicht auf einem Substrat oder auch als freitragende Schicht liegt oberhalb ca. 0,05 mm. Dieser untere Wert ergibt sich durch die unterste technisch sinnvolle Abscheiderate des LDS-Verfahrens. Bevorzugt liegt die Schichtdicke jedoch oberhalb 0,5 mm.

Die Dicke der Werkstoffschicht ergibt sich dabei im wesentlichen durch den angestrebten Verwendungszweck. Im Falle von Verschleißschutzschichten liegt die Schichtdicke bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 bis 3 mm, für Triboschichten, beispielsweise als Reibschicht für Brems- oder Kupplungsscheiben, bevorzugt bei 0,5 bis 5 mm und für Schutzpanzerungen, beispielsweise als Panzermaterial für ballistische Einwirkungen, bevorzugt bei 3 bis 50 mm.

Als Substrat für die Abscheidung der Schicht eignen sich alle Werkstoffe, die auch für die bekannten thermischen Spritzverfahren geeignet sind. Typischerweise werden die Substrate durch metallische Werkstoffe oder keramische Werkstoffe gebildet. Faserverstärkte Keramiken sind hierfür besonders geeignet.

Gegebenenfalls ist es zweckmäßig zwischen Substrat und erfindungsgemäßer Schicht eine Zwischenschicht zur Haftvermittlung oder zum Ausgleich unterschiedlicher thermophysikalischer Eigenschaften zu verwenden. Bevorzugt ist die Zwischenschicht zumindest teilweise aus einer der metallischen Komponenten der im LDS-Verfahren zugeführten Metalle oder Metallegierungen aufgebaut. Besonders bevorzugt wird die Zwischenschicht aus dem Material gebildet, dass im erfindungsgemäßen LDS-Verfahren mit den Keramikpartikeln umsetzbar ist. Für Eisenmetall- oder Stahlsubstrate sind Cr- oder Ni-haltige Zwischenschichten besonders geeignet.

Das erfindungsgemäße LDS-Verfahren sieht vor, mindestens einen Compositendraht aus Metall oder Metallegierung und Keramikpartikeln in der Weise zu verwenden, dass während der Abscheidung Spritzpartikel mit neuen intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen gebildet werden. Die Bildung dieser neuen Verbindungen erfolgt dabei im wesentlichen durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen dem Metall oder der Metallegierung und den Keramikpartikeln die über den mindestens einen Compositendraht zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße LDS-Verfahren kann sowohl mit einem, als auch mit zwei oder mehreren Drähten durchgeführt werden. Die metallischen Komponenten können dabei neben dem mindestens einen Compositendraht auch durch weitere Compositedrähte, oder auch durch einen oder mehrere Massivdrähte, das heißt rein metallische Drähte zugeführt werden. Die keramischen Komponenten werden bevorzugt in Form eines Compositendrahtes (Metall/Keramik-Compositendrahtes) zugeführt.

Wesentliche Anforderung zur Durchführung des LDS-Verfahrens ist dabei, dass der oder die Drähte eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zur Zündung des Lichtbogens aufweisen.

Bevorzugt werden zwei Drähte verwendet wobei ein erster Draht aus Metall oder Metallegierung als Massivdraht und ein zweiter Draht als Compositendraht ausgeführt ist.

Die folgenden schematischen Abbildungen sollen den Gegenstand der Erfindung weiter erläutern.

Fig. 1 Zeigt das Schliffbild einer erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß Ausführungsbeispiel 1, mit dem Substrat aus Grauguss (1), einer Haftschrift (2) aus NiTi5 und einer Verbundwerkstoffschicht (3), die Phasen aus Titanaluminid und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4), NiTi5 (5), Nickelaluminid (6) und  $\text{TiO}_2$  (7) aufweist.

Fig. 2 Zeigt schematisch einen Compositendraht aus einem Metallmantel (8) und einer Seele (9) aus Keramikpulver und Compositendraht (10) aus Metall und disperser keramischer Phase

Fig. 3 Zeigt den schematisch den Querschnitt durch ein Bremsscheibensegment mit einem Kern (11) aus Grauguss, Haftvermittlungsschichten (12) und Verbundwerkstoffschichten (13) die jeweils auf den zwei gegenüberliegenden Reibschichten angeordnet sind.

Fig. 4 Zeigt den schematischen Aufbau einer Panzerplatte mit gradiertem Aufbau der Verbundwerkstoffschicht im Querschnitt mit einer Grundplatte (14) aus Stahl, und drei Verbundwerkstoffschichten (13, 13', 13'') mit unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei der Keramikgehalt in der Reihenfolge von (13'') über (13') bis nach (13) zunimmt.

Der Compositendraht (Fig. 1) ist üblicherweise als Metallmantel (8) mit Keramikseele (9) ausgeführt. Die Herstellung geeigneter Compositendrähte kann nach den gängigen Verfahren erfolgen. So ist es beispielsweise möglich den Compositendraht durch Verstrecken einer mit Keramikpartikeln gefüllten Metall-Hülse oder durch Walzen einer mit Keramikpulver beaufschlagten Metallfolie zu fertigen. Ebenso sind auch Metalldrähte mit eingelagerter disperser keramischer Phase (10) geeignet.

Das Verfahrensprinzip des LDS setzt voraus, dass mindestens einer der zugeführten Drähte eine ausreichende Leitfähigkeit besitzt, den Lichtbogen zu zünden. Im Prinzip sind daher auch Kombinationen aus mindestens einem leitfähigen Draht und

einem schlecht oder gar nicht leitfähigen Draht zur Durchführung des LDS-Verfahrens geeignet. Daher umfasst das erfindungsgemäße LDS-Verfahren auch Kombinationen aus mindestens einem leitfähigen Draht und weiteren im wesentlichen durch Keramik gebildeten Drähten (Keramikdraht). Der Keramikdraht kann dabei sowohl aus reiner Keramik, beispielsweise als Keramikfaser oder Keramikfaserbündel, als auch aus mittels Bindemitteln gebundenen Keramikpartikeln aufgebaut sein. Als Bindemittel können organische Polymere und/oder Metalle Verwendung finden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Ausgangskomponenten insbesondere Werkstoffkombinationen aus Metall und Keramik geeignet, die in einer Hochtemperaturreaktion miteinander umgesetzt werden können. Viele der geeigneten Werkstoffkombinationen sind beispielsweise aus den sogenannten SHS-Prozessen, „Self-propagating High Temperature Synthesis“, bekannt. Dabei umfassen die hierbei bekannten Synthesen sowohl reine Feststoff/Feststoff-Reaktionen, als auch Feststoff/Gas-Reaktionen.

Als metallische Komponenten des Compositendrahtes oder des Massivdrahtes sind die Elemente Al, Ti, Si, V, Cr, Mo, W, Fe, Co oder Ni, einzeln, in Kombination oder als Legierung geeignet.

Besonders bevorzugt werden Al und Mg- und/oder Si-haltige Al-Legierungen eingesetzt.

Als keramische Komponente des Compositendrahtes sind insbesondere die Oxide der Elemente Ti, Zr, Fe, die Nitride der Elemente Ti, Zr, Si, SiC und die Boride der Elemente Si oder Al geeignet.

Erfindungsgemäß liegt der Anteil an keramischer Komponente im Compositendraht bei 1 bis 50 Vol%, besonders bevorzugt bei 20 bis 40 Vol%.

Besonders bevorzugt wird der Compositendraht aus einer äußeren metallischen Hülle (8) und einer Seele (9) aus Keramikpartikeln gebildet, wobei die Querschnittsfläche der Seele im Bereich von 20 bis 60% des Gesamtquerschnitts liegt.

Als Durchmesser und geometrische Ausgestaltung der Drähte sind die für die konventionellen Spritzverfahren üblichen Ausführungen geeignet. Bevorzugt ist der Compositendrahtes rund und weist einen Durchmesser im Bereich von 1,2 bis 5 mm auf.

Die Kombination aus Metall oder Metallegierung und Keramik muss erfindungsgemäß so gewählt werden, dass eine Hochtemperaturreaktion unter Bildung der neuen intermetallischen und Keramik-Phasen unterstützt wird.

Geeignet sind daher insbesondere die folgenden Metall(Metallegierung)/Keramik-Kombinationen, die einzeln oder in Kombination, eingesetzt werden können:

Metallkomponente	Keramikkomponente
Al	TiO <sub>2</sub>
Ti	SiC
Ti	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Al	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Al	TiN
B	TiO <sub>2</sub>
NiAl	TiB <sub>2</sub>
Al, Ti	TiO <sub>2</sub>
Al, Ti	SiC
Al, Ti	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Al, Ti	B <sub>4</sub> C
Al, Ti	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die metallischen

Ausgangskomponenten so gewählt, dass auch diese durch Reaktion untereinander zur Bildung neuer intermetallischer Phasen geeignet sind. Als weitere während des LDS-Verfahrens auftretende Hochtemperaturreaktion tritt somit die Bildung von intermetallics durch Umsetzung metallischer Komponenten auf. Die metallischen Komponenten können dabei sowohl in Compositendraht, als auch im Massivdraht enthalten sein. Die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeigneten Element-Kombinationen zur Bildung zusätzlicher intermetallics sind im folgenden aufgeführt, wobei die entsprechenden Elemente als Metall oder Metallegierung in mindestens einem Composite- oder Massivdraht zugeführt werden können:

Metallkomponente 1	Metallkomponente 2
Al	B
Al	Ni
Ti	Si
Ti	B
V	Si

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird im LDS-Verfahren ein Trägergas genutzt, dass zur Reaktion mit mindestens einer der metallischen Komponenten des mindestens einen zugeführten Drahtes geeignet ist. Insbesondere wird als Trägergas zumindest anteilmäßig,  $O_2$ ,  $CO_2$  oder  $N_2$  eingesetzt, das mit einer der metallischen Komponenten, insbesondere Al oder Ti, zu Oxiden, Carbonitriden, und/oder Nitriden reagieren kann. Die Umsetzung der Metalle und der reaktiven Bestandteile des Trägergases wird dabei durch die gleichzeitig stattfindende Hochtemperaturreaktion zwischen Metall und Keramik unterstützt.

Durch diese Verfahrensvariante ist es möglich den Gehalt an freien Metallen weiter zu verringern. Da die freien Metalle, wie beispielsweise das Al, im allgemeinen im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff eine der Komponenten mit dem niedrigstem Schmelzpunkt und mit der geringsten

Hochtemperaturbeständigkeit darstellen, ist es von erheblichem Vorteil deren Anteil im Verbundwerkstoff möglichst gering zu halten. Auch unter sehr günstigen Prozessbedingungen ist eine vollständige Umsetzung zwischen den Metallen oder Metallegierungen und der Keramik zu den intermetallics und der neuen Keramik nicht gewährleistet, so dass Metallreste oder -spuren zurückbleiben können. Der Anteil dieser Metallreste kann durch Umsetzung mit den reaktiven Anteilen des Trägergases im LDS-Verfahren weiter reduziert werden. Die freien Metalle werden durch die Hochtemperaturreaktion in den Spritzpartikeln soweit und solange erhitzt, dass sie zumindest in der Oberflächennzone der Partikel zu den entsprechenden Oxiden und/oder Nitriden abreagieren können.

Bei der Verwendung des Systems Al als Metall und  $\text{TiO}_2$  als Keramik wird dem Trägergas bevorzugt ein geringer  $\text{O}_2$ -Anteil zudosiert, oder der Spritzstrahl so geführt, dass eine gewisse Durchmischung mit der  $\text{O}_2$ -haltigen Umgebungsluft in der Abscheidungszone der Spritzpartikel stattfinden kann.

Als Trägergas, beziehungsweise dessen Hauptkomponente kann im allgemeinen  $\text{N}_2$  verwendet werden, da die Nitridbildung der meisten erfindungsgemäß bevorzugten Metallkomponenten gegenüber den anderen Umsetzungen kinetisch gehemmt ist, beziehungsweise die Bildung der intermetallics aus Metall und Keramik wesentlich schneller und bevorzugt abläuft.

Die zur Bildung der intermetallics führenden chemischen Reaktionen sind stark exotherm und bewirken eine sehr starke Erhitzung der Spritzpartikel. Die Reaktion setzt sich teilweise auch noch in der frisch abgeschiedenen Schicht fort.

Dies hat den Vorteil, dass der Energieeintrag über die LDS-Spritzdüse in das Spritzgut reduziert werden kann und dass die Partikel auch noch in der Abscheidungszone zum Teil flüssig oder weich sind. Hierdurch sind die Partikel gut verformbar

und können ein sehr dichtes Materialgefüge ausbilden. Die abgeschiedenen Partikel können aufgrund ihrer hohen Temperatur auch teilweise noch zusammensintern oder verschweißen. Insbesondere Materialkombinationen die Al oder Al-Legierungen als Metallkomponente mindestens eines Drahtes beinhalten führen zu vergleichsweise dichten Schichten.

Das Verfahren führt im allgemeinen zu einer Porosität des abgeschiedenen Verbundwerkstoffes unterhalb 5 Vol%.

Die durch das erfindungsgemäße LDS-Verfahren erreichbare hohe Materialdichte (geringe Porosität) stellt einen weiteren großen Vorteil gegenüber vielen der gängigen thermischen Spritzverfahren dar.

Die Zusammensetzung des Verbundwerkstoffes wird insbesondere durch das Verhältnis der mittels des mindestens einen Drahtes zugeführten Komponenten eingestellt. Die Einstellung des Verhältnis der Komponenten zueinander kann in unterschiedlicher Weise erfolgen.

- der Aufbau beziehungsweise die Zusammensetzung des Compositendrahtes, beispielsweise das Verhältnis zwischen metallischem Mantel und Keramikseele
- unterschiedliche Durchmesser oder Querschnittsflächen bei mehreren Drähten
- unterschiedliche Dosiergeschwindigkeiten bei mehreren Drähten

Im allgemeinen ist eine Dosierung der einzelnen Komponenten im exakten stöchiometrischen Verhältnis nicht notwendig.

Bevorzugt wird die metallische Komponente unterstöchiometrisch eingesetzt, um den Restgehalt an freiem Metall im Verbundwerkstoff zu verringern.

Dagegen ist ein Restgehalt an nicht umgesetzter Keramik für die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes im allgemeinen weitaus weniger schädlich, denn bereits die Ausgangs-Keramik weist in der Regel deutlich eine bessere



Hochtemperaturbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf als die metallischen Komponenten.

Bevorzugt werden die Komponenten in dem Verhältnis dem LDS-Verfahren zugeführt, dass der Restgehalt an freiem Metall unterhalb 5 Vol% und der Restgehalt an nicht umgesetzter Keramik unterhalb 10 Vol% liegt.

Besonders bevorzugt werden die mittels der Drähte zugeführten metallischen und Keramischen Komponenten in einem Mengenverhältnis in den LDS-Prozess eingespeist, dass zumindest die metallische Komponente vollständig zur neuen Keramik und/oder intermetallic umgesetzt wird.

Insbesondere im Falle unterschiedlicher Dosiergeschwindigkeiten der Drähte ist über die Veränderung der Geschwindigkeiten während des Abscheideprozesses in einfacher Weise eine lokale Veränderung der Zusammensetzung des Verbundwerkstoffes, insbesondere ein Gradientenaufbau, erzielbar.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird in einem Arbeitsgang zunächst eine metallische Haftvermittlungsschicht und hierauf der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff abgeschieden, wobei die chemische Zusammensetzung von der Haftvermittlungsschicht zur Verbundwerkstoffschicht graduell ineinander übergehen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffschichten, beziehungsweise des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes.

Die Verbundwerkstoffschichten eignen sich hervorragend als Verschleißschutzschichten. Insbesondere sind Schichten zugänglich die eine Kombination aus guten tribologischen und guten Verschleißigenschaften aufweisen. Diese lassen sich beispielsweise als Reibschichten für Bremsen, Kupplungen und

Beläge einsetzen. Besonders geeignet sind hierfür die TiAl und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beinhaltenden Verbundwerkstoffe.

Eine besonders bevorzugte Anwendung betrifft Bremsscheiben aus Eisen oder Stahl mit Reibflächen aus der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffschicht.

Die Kombination aus hoher Härte und Bruchzähigkeit verleiht dem Verbundwerkstoff gute Widerstandsfähigkeit gegen ballistische Einwirkungen. Insbesondere die TiAl- und Titansilizid- und/oder Titanborid umfassenden Systeme eignen sich gut als ballistische Schutzpanzerung. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass sich auch komplex geformte Bauteile oder Schichten auf komplex geformten Substraten in einfacher Weise herstellen lassen. Dies ist insbesondere für Panzerungen im Kraftfahrzeug- oder Luftfahrtbereich interessant, wo komplexe Baugruppen nicht mehr sinnvoll durch konventionelle Panzerplatten geschützt werden können.

Die ballistischen Eigenschaften können durch die Verwendung von Keramik oder faserverstärkter Keramik als Substrat weiter verbessert werden.

#### **Ausführungsbeispiel 1:**

Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf die Herstellung einer Hochleistungsbremsscheibe für Kraftfahrzeuge.

Die Bremsscheibe wurde dabei durch die Kombination aus einer konventionellen Graugussbremsscheibe mit einer Reibschicht aus einem Titanaluminid/Aluminiumoxid-Verbundwerkstoff gebildet.

Hiezu wurde eine konventionelle Graugussbremsscheibe mittels Sandstrahlen für die Beschichtung vorbehandelt.

Für das LDS-Verfahren wurden zwei unterschiedliche Drähte verwendet. Draht 1, der metallische Draht wird durch handelsübliches NiTi<sub>5</sub> gebildet. Draht 2, der Compositendraht, war aus einem metallischen Mantel und einer keramischen Seele

aufgebaut. Der metallische Mantel wurde durch Al (Reinheit > 99,5%) und die Seele durch Titanoxidpartikel (Rutil) mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 2 bis 5 µm gebildet. Der Draht bestand zu 72 Gew% aus Mantelmaterial und zu 28 Gew% aus Füllung. Der Draht wurde durch Strecken einer mit Titanoxidpartikeln gefüllten Al-Metallhülse gewonnen.

Der Durchmesser beider Drähte betrug 1,6 mm.

Zur Beschichtung wurde eine konventionelle LDS-Anlage verwendet, wobei als Trägergas Stickstoff verwendet wurde.

In einer ersten Verfahrensvariante wurde das LDS-Verfahren zunächst nur mit Draht 1 gestartet und eine NiTi-Haftschrift mit einer Schichtdicke von 0,1 mm abgeschieden. Hierauf wurde auf die Abscheidung mit den zwei Drähten umgeschaltet. Dabei wurde die Zufuhrgeschwindigkeit der Drähte so eingestellt, dass das Verhältnis von Draht 2 (Al/TiO<sub>2</sub>-Compositedraht) zu Draht 1 (NiTi5) in der Reaktionszone bei etwa 20 lag.

Durch mehrmaliges Überstreichen des Substrates mit der Spritzdüse wird eine Schichtdicke von 1,5 mm abgeschieden.

Die Restporosität der abgeschiedenen Verbundwerkstoffschicht, gemessen als geschlossene Porosität, betrug maximal 2 Vol%.

Das Schliffbild eines Querschnitts durch die abgeschiedene Schicht ist in Fig 1 abgebildet. In der abgeschiedenen Schicht (3) sind einzelne Phasen aus Titanaluminid/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4), NiTi5 (5), Nickelaluminid (6) und TiO<sub>2</sub> (7) zu erkennen. Die Phasen weisen eine längliche Struktur und eine sehr dichte Packung auf, wie sie für die Abscheidung von flüssigem oder breiigem Material typisch ist. Erst durch die Hochtemperaturreaktionen in den Partikeln ist eine ausreichend hohe Temperatur noch während des

Abscheidezeitpunktes gewährleistet. Auf dem Schliffbild ist keine Porosität innerhalb der abgeschiedenen Schicht zu erkennen.

Eine weitere Bremsscheibe wurde ohne Zwischenschicht unter sonst gleichen Bedingungen gefertigt.

Beide Bremsscheiben wurden in konventioneller Weise plan- und glattgeschliffen.

Die Prüfung der Eigenschaften erfolgte in einem Reibwerttester gegen unterschiedliche serienübliche Bremsbeläge. Die Reibschichten erwiesen sich bis ca. 1100°C an Luft als temperaturbeständig und zeigten gute Reibwerte, sowie eine hervorragende Verschleißbeständigkeit.

#### **Ausführungsbeispiel 2:**

Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf die Herstellung einer mit einer Verschleißschuttschicht versehenen Welle aus einem sprühkompaktierten Bolzen.

Als Untergrund zum Aufbau des Bolzens wurde eine geschliffene Stahlplatte verwendet. Hierauf wurde durch Sprühkompaktieren in bekannter Weise in mehreren Schichten ein Bolzen abgeschieden.

Die Verschleißschuttschicht wurde durch das erfindungsgemäße LDS-Verfahren mit zwei Drähten erzeugt.

Als Draht 1 wurde ein konventioneller NiTi5-Draht mit einem Durchmesser von 1,5 mm eingesetzt.

Als Draht 2 wurde ein Compositendraht aus 65 Gew% Al (Reinheit 99,5%) und 35 Gew% Titanoxid (Rutil mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 2 bis 5 µm) eingesetzt. Das Al bildete dabei einen dichten Mantel für die Seele aus dem Titanoxid. Der Durchmesser des Compositendrahtes betrug 2 mm.

Die beiden Drähte wurden der LDS-Düse mit gleicher und konstanter Geschwindigkeit zugeführt.

Zur Untersuchung der Werkstoffeigenschaften des abgeschiedenen Verbundwerkstoffes wurden Bolzen und Substrat zerspanend von der Schicht entfernt. Die verbleibende Verbundwerkstoff-Schicht wurde geschliffen. Die mechanischen Eigenschaften der Verbundwerkstoff-Schicht ergaben als Festigkeit 350 MPa und als Bruchdehnung 0,35%.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes aus intermetallischen Phasen und Keramikphasen durch Abscheidung seiner Komponenten mittels Lichtbogen-Drahtspritzens mit mindestens einem Compositendraht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der mindestens eine Compositendraht aus Metall oder Metallegierung und Keramikpartikeln gebildet wird, wobei das Metall- oder die Metallegierung und die keramischen Partikel während des Spritzprozesses zumindest zum Teil unter Bildung von intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen miteinander unter starker Wärmeentwicklung reagieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass mindestens ein Compositendraht aus Metall oder Metallegierung und Keramikpulver, sowie mindestens ein metallischer Massivdraht verwendet werden, wobei zumindest eine der metallischen Komponenten des Massivdrahtes mit dem Keramikpulver des Compositendrahtes während der Abscheidung unter Bildung von intermetallischen Phasen und neuen Keramikphasen reagiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Wärmeentwicklung durch die Reaktion zum Teil auch noch in der neu abgeschiedenen Schicht andauert.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass der Compositendraht als metallische Komponente  
mindestens Al, Ti, Ni, Fe, Co, Ni, Mo und/oder W als  
Metall oder dessen Legierung, sowie als keramische  
Komponente Titanoxid, Zirkonoxid, Boroxid, Eisenoxid,  
Nickeloxid, Siliciumcarbid, Siliziumnitrid und/oder  
Borcarbid enthält.
5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass der Compositendraht durch einen metallischen Mantel  
und eine keramische Füllung gebildet wird.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass der Compositendraht einen keramischen Anteil von 20  
bis 40 Vol% aufweist
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens in den  
Spritzpartikeln intermetallische Phasen aus mindestens  
zwei Elementen der Gruppe Al, B, Ni, Fe, Ti, Co, Mo, W,  
Si, B neu gebildet werden.
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens in den  
Spritzpartikeln keramische Phasen aus Aluminiumoxid,  
Titancarbid, Titanborid, Titansilizid und/oder  
Titannitrid neu gebildet werden.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h    g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass während des Lichtbogen-Drahtspritzens Reaktivgase  
zugeführt werden, die zumindest mit einer der

metallischen Komponenten aus dem mindestens einen zugeführten Compositendraht reagieren.

10. Verfahren nach Anspruch 8,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Reaktion mit dem Reaktivgas zu Metalloxiden und/oder Metallnitriden führt.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass das nach der Reaktion zu den neuen intermetallischen Phasen oder Keramikphasen verbleibende freie Aluminium in der abgeschiedenen Schicht im wesentlichen zu Aluminiumoxid umgesetzt ist.
12. Verbundwerkstoff, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche.
13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 10  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen neu gebildeten und abgeschiedenen intermetallischen Phasen aus mindestens zwei Elementen der Gruppe Al, B, V, Ni, Fe, Ti, Co, Cr, Mo, W, Si oder B aufgebaut sind.
14. Verbundwerkstoff nach Anspruch 10 oder 11  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die intermetallischen Phasen Titanaluminide, Titan-silizide, Nickelaluminide, NiTi-Intermetallics, Molybdän-silizide, und/oder Titanborid umfassen.
15. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 12  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen abgeschiedenen keramischen Phasen Oxide, Nitride, Carbide, Silizide und/oder Boride umfassen.



16. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 13  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die durch das Lichtbogen-Drahtspritzen neu gebildeten und abgeschiedenen keramischen Phasen Aluminiumoxid, Titancarbid, Titansilizid, Titancarbid und/oder Titanitrid umfassen.
17. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 14,  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h ,  
einen Keramikgehalt von 10 bis 70 Gew% und einen Gehalt an intermetallischen Phasen von 30 bis 90 Gew%, sowie eine Porosität unterhalb 7 Vol%.
18. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 15  
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h ,  
- mindestens 50 Gew% intermetallische Phasen aus Titanaluminiden  
- mindestens 20 Gew% intermetallische Phasen aus Nickelaluminiden  
- mindestens 20 Gew% keramische Phasen aus Aluminiumoxid  
- höchstens 5 Vol% geschlossene Porosität.
19. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 16  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass er einen Gehalt an freiem metallischem Aluminium unterhalb 2 Gew% aufweist.
20. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 17  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass er in einer Dicke oberhalb 5 mm auf einem metallischen Substrat abgeschieden vorliegt.
21. Verwendung eines Verbundwerkstoffs nach einem der Ansprüche 10 bis 18 als Reibschicht von Bremsenkomponenten oder als Verschleißschuttschicht in Kraftfahrzeugen.

22. Verwendung eines Verbundwerkstoffs nach einem der Ansprüche 10 bis 18 als Platte oder Schutzschicht gegen ballistische Einwirkungen..

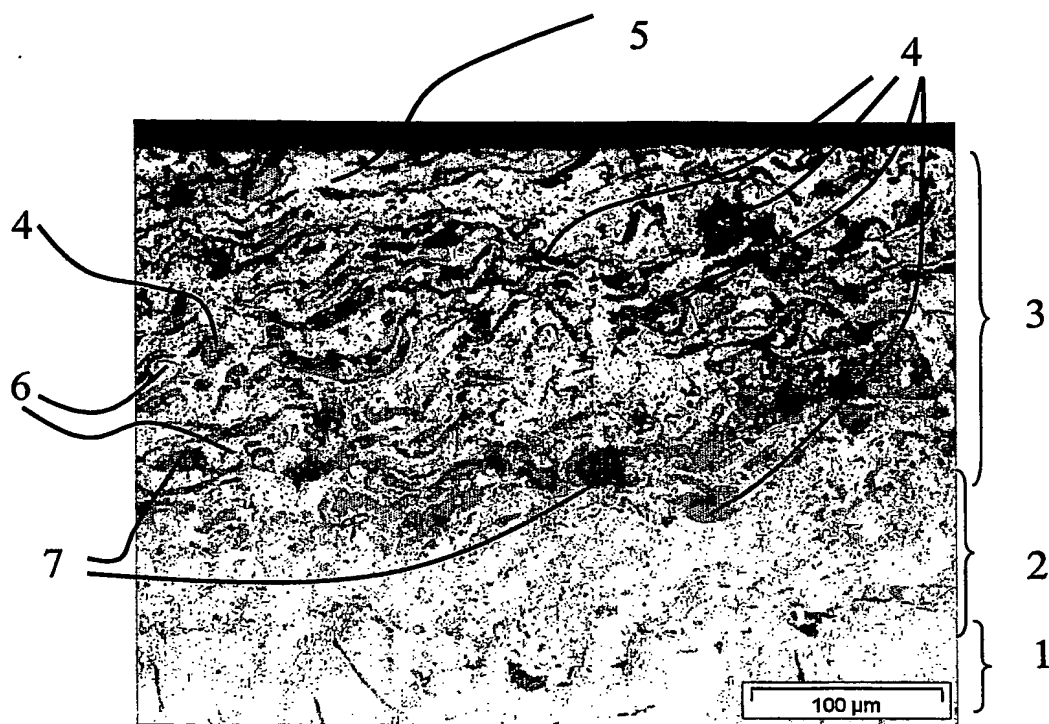
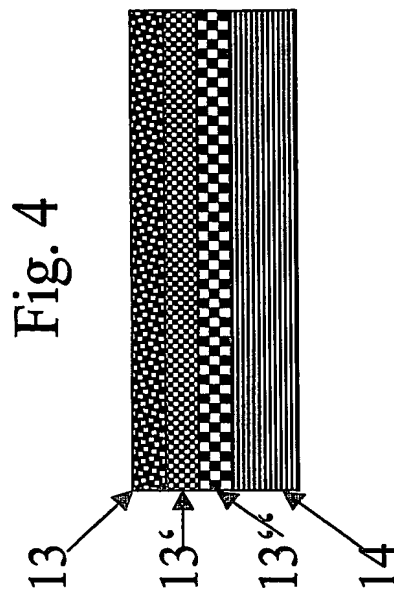
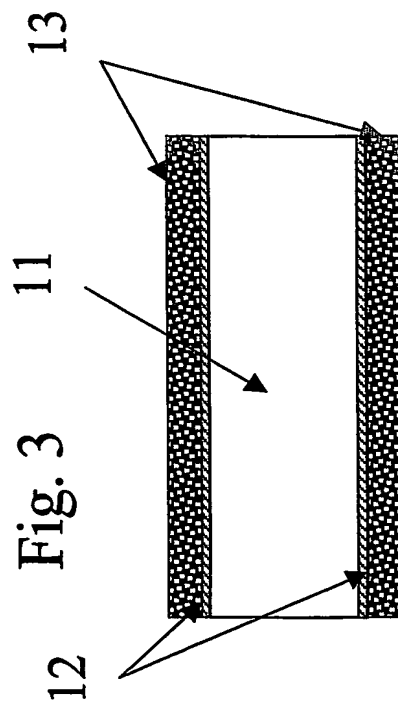
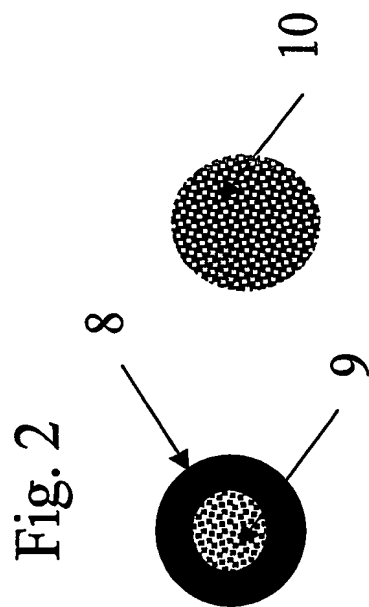


Fig. 1



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/074535 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 4/12,  
4/06, F16D 69/02, F41H 5/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/000221

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Februar 2004 (09.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 06 919.4 19. Februar 2003 (19.02.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse  
225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

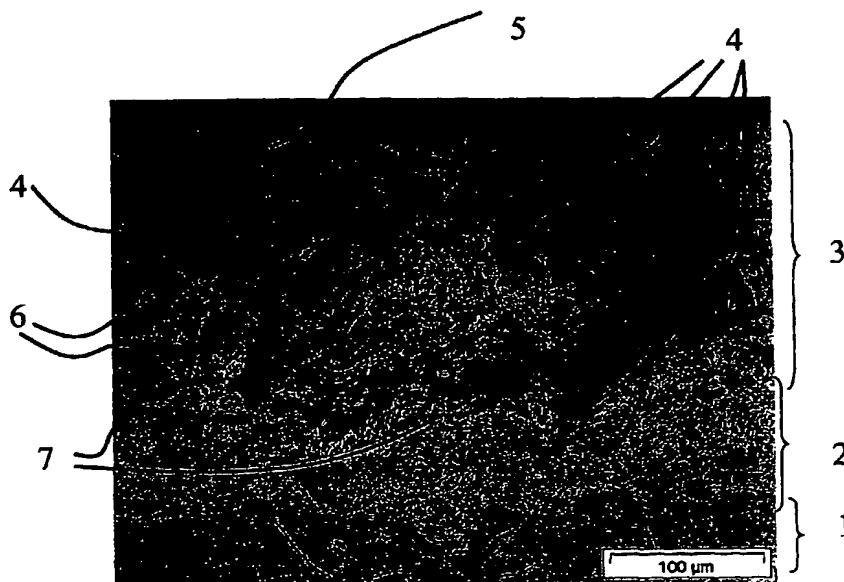
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRAU, Stefan  
[DE/DE]; Erhard-Grötzinger-Strasse 38, 89134 Blaustein  
(DE). SCHEYDECKER, Michael [DE/DE]; Meisenweg  
1, 89278 Nersingen (DE). WEISSKOPF, Karl [DE/DE];  
Anemonenweg 4, 73635 Rudersberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF INTERMETALLIC PHASES AND CERAMICS AND PRODUCTION  
METHOD FOR SAID MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF AUS INTERMETALLISCHEN PHASEN UND KERAMIK UND HERSTEL-  
LUNGSVERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates to a composite material or composite material layer consisting of intermetallic phases and ceramics, which were formed at least partially by a high-temperature reaction between the metallic and ceramic components of at least one composite wire during deposition by means of an arc-wire spraying process. The invention also relates to an arc-wire spraying process using at least one composite wire consisting of metallic and ceramic components, which are suitable for inter-reaction to form intermetallic phases and new ceramics.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/074535 A3



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen**

**Recherchenberichts:**

11. November 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verbundwerkstoff oder Verbundwerkstoffschicht aus intermetallischen Phasen und Keramik, die zumindest teilweise durch eine Hochtemperaturreaktion zwischen den metallischen und keramischen Komponenten von mindestens einem Compositendraht während der Abscheidung mittels eines Lichtbogendraht-Spritzverfahrens gebildet wurden und Lichtbogendraht-Spritzverfahren mit mindestens einem Compositendraht aus metallischen und keramischen Komponenten, die zur chemischen Reaktion miteinander unter Bildung von intermetallischen Phasen und neuen Keramiken geeignet sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

T/DE2004/000221

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C4/12 C23C4/06 F16D69/02 F41H5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C F16D F41H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 176 228 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 30 January 2002 (2002-01-30)	1,3-5, 7-21
Y	paragraphs '0006! - '0015!	2,6,22
Y	DE 198 41 618 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application column 2, lines 1-12,21-32	2,6
Y	EP 0 426 608 A (LANXIDE TECHNOLOGY CO LTD) 8 May 1991 (1991-05-08) page 16, lines 33-43	22
A	DE 196 32 598 C (DAIMLER BENZ AG) 11 December 1997 (1997-12-11) the whole document	22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/000221

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1176228	A	30-01-2002	DE 10036262 A1	21-02-2002
			EP 1176228 A2	30-01-2002
			US 2002034643 A1	21-03-2002
DE 19841618	A	30-03-2000	DE 19841618 A1	30-03-2000
EP 0426608	A	08-05-1991	AU 6390790 A	02-05-1991
			BR 9005439 A	17-09-1991
			CA 2028749 A1	01-05-1991
			CN 1051395 A	15-05-1991
			CS 9005229 A3	18-03-1992
			EP 0426608 A2	08-05-1991
			HU 56620 A2	30-09-1991
			IE 903865 A1	08-05-1991
			JP 3223438 A	02-10-1991
			NO 904637 A	02-05-1991
			NZ 235784 A	26-08-1992
			PT 95732 A	31-03-1993
			SU 1836478 A3	23-08-1993
			US 5421087 A	06-06-1995
			ZA 9008633 A	24-06-1992
DE 19632598	C	11-12-1997	DE 19632598 C1	11-12-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE2004/000221

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C4/12 C23C4/06 F16D69/02 F41H5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C F16D F41H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 176 228 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 30. Januar 2002 (2002-01-30)	1,3-5, 7-21
Y	Absätze '0006! - '0015!	2,6,22
Y	DE 198 41 618 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 30. März 2000 (2000-03-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeilen 1-12,21-32	2,6
Y	EP 0 426 608 A (LANXIDE TECHNOLOGY CO LTD) 8. Mai 1991 (1991-05-08) Seite 16, Zeilen 33-43	22
A	DE 196 32 598 C (DAIMLER BENZ AG) 11. Dezember 1997 (1997-12-11) das ganze Dokument	22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoyer, W

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1176228	A	30-01-2002	DE 10036262 A1	21-02-2002
			EP 1176228 A2	30-01-2002
			US 2002034643 A1	21-03-2002
DE 19841618	A	30-03-2000	DE 19841618 A1	30-03-2000
EP 0426608	A	08-05-1991	AU 6390790 A	02-05-1991
			BR 9005439 A	17-09-1991
			CA 2028749 A1	01-05-1991
			CN 1051395 A	15-05-1991
			CS 9005229 A3	18-03-1992
			EP 0426608 A2	08-05-1991
			HU 56620 A2	30-09-1991
			IE 903865 A1	08-05-1991
			JP 3223438 A	02-10-1991
			NO 904637 A	02-05-1991
			NZ 235784 A	26-08-1992
			PT 95732 A	31-03-1993
			SU 1836478 A3	23-08-1993
			US 5421087 A	06-06-1995
			ZA 9008633 A	24-06-1992
DE 19632598	C	11-12-1997	DE 19632598 C1	11-12-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**